



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑲ Aktenzeichen: P 41 26 916.0
⑳ Anmeldetag: 14. 8. 91
㉔ Offenlegungstag: 18. 2. 93

DE 41 26 916 A 1

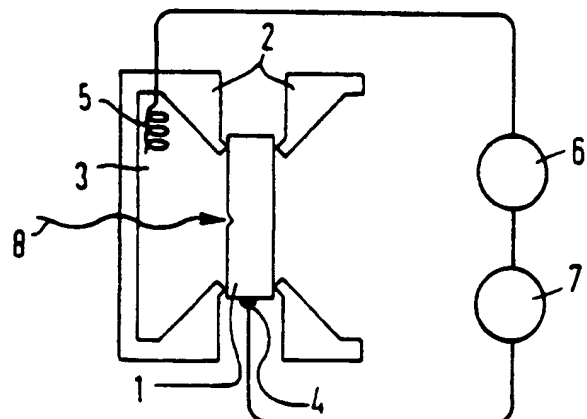
⑦① Anmelder:
Siemens AG, 8000 München, DE

⑦② Erfinder:
Lehmann, Volker, Dr., 8000 München, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Strukturierung einer Oberfläche eines n-dotierten Siliziumsubstrats

⑤⑦ Eine zu strukturierende Oberfläche eines n-dotierten Siliziumsubstrats (1) wird mit einem fluoridhaltigen, sauren Elektrolyten (3) in Kontakt gebracht. Auf der zu strukturierenden Oberfläche wird ein Beleuchtungsmuster erzeugt. Zwischen den Elektrolyten (3) und das Siliziumsubstrat (1) wird ein Potential angelegt, so daß nur an belichteten Stellen lokal ein anodischer Minoritätsladungsträgerstrom über das Siliziumsubstrat (1) fließt. Das Beleuchtungsmuster wird mit einer solchen Beleuchtungsstärke erzeugt, daß der lokale Minoritätsladungsträgerstrom proportional der lokalen Beleuchtungsstärke ist und einen Ätzabtrag der Oberfläche des Siliziumsubstrats (1) bewirkt.



DE 41 26 916 A 1

Best Available Copy

In verschiedenen technischen Gebieten werden strukturierte Oberflächen benötigt. Die Strukturen in den Oberflächen werden dabei durch Belichtung mit einem optischen Belichtungsmuster definiert. Anschließend wird das optische Belichtungsmuster in eine Oberflächentopologie übertragen.

Die Strukturierung von Oberflächen findet insbesondere Anwendung bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen in Siliziumscheiben. Insbesondere bei der Erzeugung von Gräben oder Lochöffnungen in Siliziumscheiben durch elektrochemisches Ätzen, wie es z. B. aus der europäischen Patentanmeldung EP 02 96 348 A1 bekannt ist, werden Keime für das nachfolgende elektrochemische Ätzen an der Oberfläche der Siliziumscheibe gebildet. Weitere Anwendungsbeispiele für die Strukturierung von Oberflächen sind die Herstellung von Beugungsgittern sowie die Herstellung von Hologrammen, speziell die Herstellung von Prägewerkzeugen zur Vervielfachung von Hologrammen.

Dazu ist es bekannt, eine Photolackschicht auf die zu strukturierende Oberfläche aufzubringen. Diese Photolackschicht wird mit Hilfe einer Maske belichtet. Anschließend wird die Photolackschicht entwickelt. Dabei verbleibt eine Photolackmaske in der Form der herzustellenden Struktur. Das Substrat, auf dem die Photolackmaske angeordnet ist, wird selektiv zur Photolackmaske geätzt. Nach Entfernung der Photolackmaske liegt die gewünschte Struktur vor. Die Verwendung der Photolackmaske bei der selektiven Ätzung bringt eine scharfe Begrenzung der geätzten Fläche mit sich. Dadurch ist es schwierig, z. B. sinusförmige Topologien zu erzielen. Des weiteren ist das Übertragen von optischen Belichtungsmustern in einer Oberflächentopologie mit Hilfe von Photolack durch die Anzahl der benötigten Arbeitsschritte (Belacken, Belichten, Entwickeln, Ätzen, Lack entfernen) sehr aufwendig.

Aus M. N. Ruberto et al., J. Electrochem. Soc. Bd. 138 (1991) S. 1174–1185 ist ein Verfahren zur Strukturierung der Oberfläche von III-V-Halbleitern wie z. B. GaAs bekannt. Die zu strukturierende Oberfläche einer n-dotierten Halbleiterscheibe befindet sich dabei in einem Elektrolyten. Ein kleiner Bereich der Oberfläche wird mit einem Laser bestrahlt, so daß in dem beleuchteten Bereich an der Oberfläche Elektron-Lochpaare entstehen. Dadurch entsteht in dem beleuchteten Bereich ein Minoritätsträgerstrom, der zur Auflösung der Oberfläche in diesem Bereich führt. Zum Ausgleich des elektrischen Stromflusses fließt im unbeleuchteten Bereich der Oberfläche ein Elektronenstrom zum Elektrolyten. Da die unbeleuchtete Oberfläche sehr viel größer als die beleuchtete Oberfläche ist, löst sich die Oberfläche im beleuchteten Bereich erheblich schneller auf als im unbeleuchteten Bereich. Dadurch kommt es zu einer selektiven Strukturierung des beleuchteten Bereichs. Dieses Verfahren ist daher grundsätzlich beschränkt auf die Strukturierung kleiner Flächenanteile einer III-V-Halbleiterscheibe.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, ein Verfahren zur Strukturierung einer Oberfläche eines n-dotierten Siliziumsubstrates anzugeben, mit dem optische Belichtungsmuster ohne Aufwand in eine Oberflächentopologie übertragen werden und bei dem es keine flächenmäßigen Einschränkungen an die Oberflächentopologie gibt.

Das Problem wird erfindungsgemäß gelöst in einem Verfahren nach Anspruch 1. Die Erfindung nutzt die

Tatsache aus, daß es über die Kontaktfläche zwischen einer n-dotierten Siliziumscheibe und einem fluoridhaltigen, sauren Elektrolyten zu einem anodischen Stromfluß kommt, wenn an die Siliziumscheibe ein entsprechendes Potential angelegt wird. In Fig. 3 ist die Kennlinie eines Kontaktes zwischen einem fluoridhaltigen, sauren Elektrolyten und einer n-dotierten Siliziumscheibe dargestellt. Wenn an die Siliziumscheibe ein solches Potential angelegt wird, daß sich der Kontakt in dem schraffiert eingezeichneten Bereich der Kennlinie befindet, findet ein lokaler Ätzabtrag der Oberfläche der Siliziumscheibe statt. Der Ätzabtrag ist mit einem Fluß der Minoritätsträger an die Oberfläche verbunden. Da sich an der Oberfläche der Siliziumscheibe eine Raumladungszone ausbildet und die elektrische Feldstärke an Unebenheiten der Oberfläche am größten ist, erfolgt dieser Minoritätsladungsträgerstrom bevorzugt zu diesen Strukturen. Daher erfolgt der Ätzabtrag bevorzugt an diesen Strukturen, so daß sich Gräben bzw. Lochöffnungen bilden.

Wird der Kontakt oberhalb des schraffierten Bereichs der Kennlinie betrieben, bildet sich an der Oberfläche der Siliziumscheibe eine elektropolierende Oberflächenschicht aus. In diesem Fall werden Unebenheiten der Oberfläche der Siliziumscheibe glatt poliert. Es ist daher für die Erfindung wichtig, den n-dotierten Silizium-Elektrolytkontakt im schraffierten Bereich zu betreiben.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Potential so eingestellt, daß bei Dunkelheit gerade kein Strom über die Siliziumscheibe fließt. Die Oberfläche der Siliziumscheibe wird mit einem optischen Beleuchtungsmuster belichtet. Durch die Beleuchtung werden an belichteten Stellen Elektron-Loch-Paare gebildet, so daß ein anodischer Strom fließt. Mit dem Fließen des anodischen Stroms findet ein Ätzabtrag statt. Die Beleuchtungsstärke in dem Belichtungsmuster wird so eingestellt, daß der sich bildende anodische Strom auch an der hellsten Stelle im schraffierten Bereich der Kennlinie liegt. Auf diese Weise wird die Oberfläche der Siliziumscheibe so strukturiert, daß der Ätzabtrag jeweils proportional der Beleuchtungsstärke ist. Auf diese Weise können beliebige Strukturen ohne scharfe Begrenzung realisiert werden.

Die den schraffierten Bereich der Kennlinie begrenzende Stromdichte j_{PSL} ist von der Konzentration des Elektrolyten abhängig. Fig. 2 ist der Wert j_{PSL} als Funktion der Fluoridkonzentration im Elektrolyten entnehmbar.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und der Figuren näher erläutert.

Fig. 1 zeigt eine Apparatur, in der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird.

Fig. 2 zeigt den Grenzwert der Stromdichte, oberhalb dessen Elektropolieren auftritt, als Funktion der Konzentration des Elektrolyten.

Fig. 3 zeigt die Kennlinie eines n-dotierten Silizium-Elektrolyt-Kontaktes.

Eine n-dotierte Siliziumscheibe 1 ist in einem Probenhalter 2 so eingespannt (s. Fig. 1), daß eine zu strukturierende Oberfläche der Siliziumscheibe 1 mit einem fluoridhaltigen, sauren Elektrolyten 3 in Kontakt ist. Die n-dotierte Siliziumscheibe weist einen spezifischen Widerstand von z. B. 0,01 bis 500 Ohm cm auf. Besonders vorteilhaft ist ein spezifischer Widerstand von 5 Ohm cm. Der Elektrolyt 3 weist eine Flußsäurekonzentration von 1 bis 50%, vorzugsweise 5% auf. Dem Elektrolyten kann ein Oxidationsmittel, z. B. Wasserstoffsuperoxid,

zugesetzt werden, um die Entwicklung von Wasserstoffbläschen auf der Oberfläche der Siliziumscheibe 1 zu unterdrücken.

Über einen ohm'schen Kontakt 4 auf der Siliziumscheibe 1 und eine Platingegenelektrode 5 wird eine Spannung von -1 Volt bis $+20$ Volt, vorzugsweise $+2$ Volt so angelegt, daß über die Siliziumscheibe 1 ein anodischer Strom fließen kann. Die Spannung wird über eine Konstantspannungsquelle 6 angelegt. Mit Hilfe eines Amperemeters 7 kann der Strom im Kreis gemessen werden. Die Spannung wird so angelegt, daß bei Dunkelheit nur ein minimaler Sperrstrom fließt. Bei Verwendung einer n-dotierten Siliziumscheibe mit einem spezifischen Widerstand von 5 Ohm cm und eines Elektrolyten mit einer Flußsäure-Konzentration von 5% wird eine Spannung von $+2$ Volt angelegt.

Die zu strukturierende Oberfläche der Siliziumscheibe 1 wird durch den Elektrolyten 3 hindurch mit einem Beleuchtungsmuster (in Fig. 1 als Lichtstrahl 8 angedeutet) lokal belichtet. Das Beleuchtungsmuster wird mit einer Wellenlänge kleiner als 1100 nm erzeugt, damit die Energie des verwendeten Lichts zur Bildung von Elektronenlochoopaaren in der Oberfläche der Siliziumscheibe 1 ausreicht. Das Beleuchtungsmuster kann z. B. konventionell mit Lampenlicht oder mit Laserlicht erzeugt werden. Ein HeNe-Laser, der Licht einer Wellenlänge von 633 nm emittiert, ist insbesondere geeignet. Durch die Beleuchtung stellt sich lokal ein Minoritätsladungsträgerstrom über die Oberfläche der Siliziumscheibe 1, die mit dem Elektrolyten 3 in Kontakt steht, ein. Da die Siliziumscheibe 1 anodisch ist, erfolgt eine Ätzung der Oberfläche der Siliziumscheibe 1.

Die Intensität parallel zur Oberfläche der Siliziumscheibe 1 wird in dem Beleuchtungsmuster z. B. durch eine Maske bestimmt. Sie kann auch durch ein Beugungs- oder Interferenzmuster von kohärentem Licht, z. B. Laserlicht erzeugt werden. Damit die Ätzung der Oberfläche der Siliziumscheibe 1 proportional zum Strom und damit zur lokalen Beleuchtungsstärke erfolgt, darf das Beleuchtungsmuster an keiner Stelle eine so große Beleuchtungsstärke aufweisen, daß der dadurch verursachte Strom im elektropolierenden Bereich der Kennlinie (s. Fig. 3) liegt. Die lokale Stromdichte darf einen von der Elektrolytkonzentration abhängigen Maximalwert nicht überschreiten. Der maximal zulässige Wert der lokalen Stromdichte j_{psl} ist in Fig. 2 als Funktion der Flußsäurekonzentration in einen Elektrolyten dargestellt.

Nach der Strukturierung der Oberfläche der Siliziumscheibe 1 durch die beschriebene lichtinduzierte elektrochemische Ätzung wird die Siliziumscheibe 1 in eine alkalische Lösung eingetaucht, um eine dünne Schicht aus porösem Silizium auf der strukturgeätzten Oberfläche zu entfernen. Die dünne Schicht aus porösem Silizium entsteht bei der lichtinduzierten elektrochemischen Ätzung. Sie wird z. B. durch Eintauchen in 25% ige Ammoniaklösung entfernt. Bei Verwendung einer Maske zur Erzeugung des Belichtungsmusters ist die minimale Strukturbreite dadurch begrenzt, daß zwischen der Maske und der Oberfläche der Siliziumscheibe 1 der Elektrolyt 3 angeordnet ist.

Bei Erzeugung des Beleuchtungsmusters mit Hilfe eines Beugungs- oder Interferenzmusters von kohärentem Licht können Strukturbreiten unter $1 \mu\text{m}$ erreicht werden.

Bei Verwendung einer 6% igen Flußsäure als Elektrolyten werden in einer n-dotierten Siliziumscheibe mit 5 Ohm cm durch Beleuchtung mit einem Beugungsmu-

sters eines HeNe-Lasers mit einer Leistung von 5 Milliwatt und einer Wellenlänge von 633 nm während 10 Minuten sinusförmige Strukturen mit einer Periodenlänge von $6 \mu\text{m}$ erzeugt. Die Strukturen weisen eine Tiefe von $2 \mu\text{m}$ auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Strukturierung einer Oberfläche eines n-dotierten Siliziumsubstrats,

— bei dem die Oberfläche mit einem fluoridhaltigen, sauren Elektrolyten (3) in Kontakt gebracht wird,

— bei dem unter Verwendung einer Lichtquelle mit einer Wellenlänge kleiner als 1100 nm auf der zu strukturierenden Oberfläche ein Beleuchtungsmuster (8), das der Strukturierung entspricht, erzeugt wird,

— bei dem zwischen dem Elektrolyt (3) und das Siliziumsubstrat (1) ein Potential angelegt wird, so daß nur an belichteten Stellen lokal ein anodischer Minoritätsladungsträgerstrom über das Siliziumsubstrat (1) fließt, der einen Ätzabtrag der Oberfläche bewirkt,

— bei dem das Beleuchtungsmuster (8) mit einer solchen Beleuchtungsstärke erzeugt wird, daß die sich an belichteten Stellen einstellende lokale Stromdichte an keiner Stelle einen Wert erreicht, oberhalb dessen ein Elektropolieren der Oberfläche auftritt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Beleuchtungsmuster (8) mit Hilfe eines Lasers erzeugt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem das Beleuchtungsmuster mit Hilfe eines HeNe-Lasers mit einer Leistung im Bereich zwischen 1 mW und 10 mW erzeugt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, bei dem ein Beugungs- oder Interferenzmuster als Beleuchtungsmuster verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das Beleuchtungsmuster mit Hilfe einer Maske, die räumlich von der zu strukturierenden Oberfläche getrennt ist, erzeugt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der Elektrolyt (3) 1 bis 50% Flußsäure (HF) enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem der Elektrolyt (3) zusätzlich ein Oxidationsmittel enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem zwischen das Siliziumsubstrat (1) und eine im Elektrolyt (3) befindliche Platingegenelektrode (5) eine Spannung im Bereich -1 Volt bis $+20$ Volt angelegt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem ein Siliziumsubstrat (1) mit einem spezifischen Widerstand zwischen $0,01$ und 500 Ohm cm verwendet wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

FIG 1

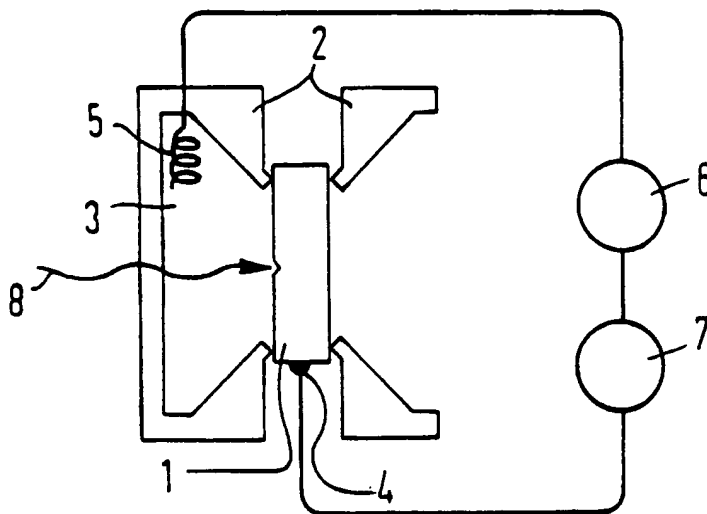
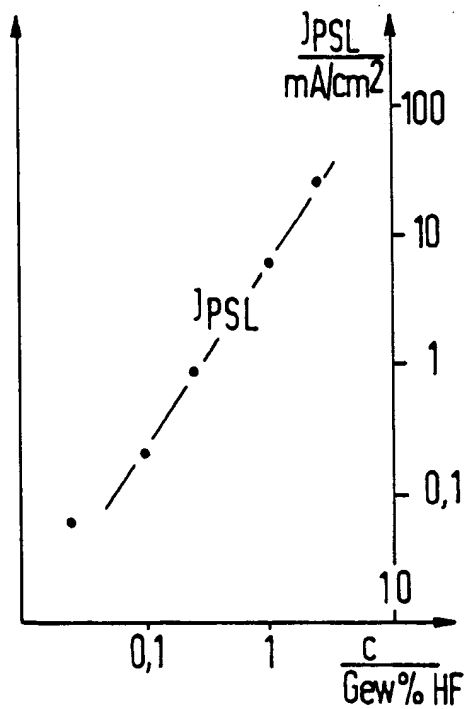


FIG 2



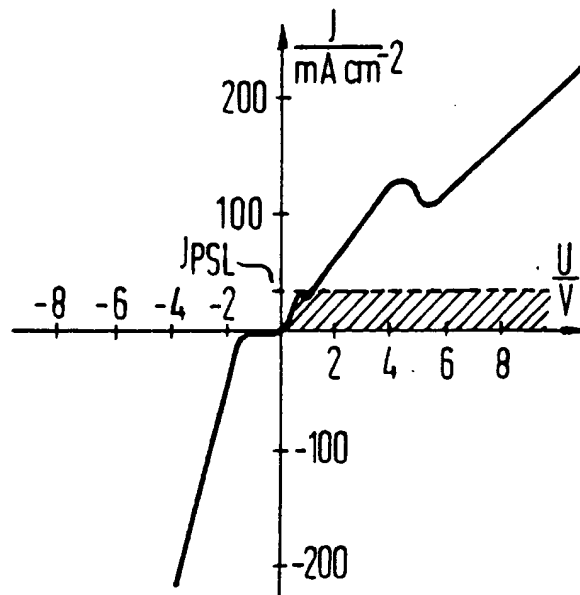


FIG 3

Best Available Copy